

**Procédé pour passiver la surface de contact d'un récipient réfractaire majoritairement en mullite, et enduit et ~~liant~~ mis en œuvre dans ce procédé.**

5

**Description**

**Domaine technique de l'invention**

L'invention se rapporte à la fonderie des alliages métalliques et plus particulièrement à un  
10 procédé et à des produits pour passiver la surface de contact des récipients en  
céramiques à base mullite tels les creusets et les moules.

Par les termes "à base mullite" ou "majoritairement en mullite", on entend des récipients  
en mullite pure ou dont le composant le plus important en masse est la mullite.

15

**Etat de la technique et problème posé**

La mullite, soit le silicate d'alumine de formule chimique  $2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , est un matériau  
bon marché permettant de fabriquer des récipients réfractaires ayant une excellente  
20 résistance aux chocs thermiques provoqués par la coulée des métaux et alliages en  
fonderie. On trouve notamment à bas prix dans le commerce des creusets en mullite pure  
ou en matériau comportant majoritairement de la mullite. La mullite est utilisée également  
pour fabriquer des moules de fonderie, par exemple des lingotières.

25 Les alliages de titane sont très utilisés en aéronautique mais ils présentent l'inconvénient  
de réagir chimiquement à chaud avec la plupart des matériaux constituant les creusets et  
les moules qui les renferment, et en particulier avec la silice  $\text{SiO}_3$  pure ou constituant la  
mullite. Ces réactions provoquent dans les pièces coulées des inclusions de composants  
non désirés susceptibles d'affaiblir les pièces. Pour remédier à cela, il est connu de  
30 revêtir la surface de contact du récipient avec une couche d'un matériau inerte tel  
l'alumine. Pour cela :

- on prépare une suspension aqueuse appelée "barbotine" constitué par une charge de  
farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec un produit appelé "liant", ce liant étant lui-même un  
mélange d'eau et de silice colloïdale  $\text{SiO}_3$ ;
- 35 • on applique ce composé sur la surface de contact ;
- on sèche le récipient ;

- on cuit le récipient à haute température, soit typiquement 1200°C pendant une heure, cette cuisson provoquant la cristallisation des composants et la constitution d'une couche de contact dure et résistante.

- 5 On comprend que la silice du liant réagit chimiquement avec le titane. A noter par ailleurs qu'un récipient constitué exclusivement d'alumine serait parfaitement inerte chimiquement au titane, mais il serait trop fragile pour résister aux chocs thermiques pendant la coulée du métal en fusion.
- 10 Un premier problème est de réaliser, sur la surface de contact de récipients céramiques en matériau composé majoritairement de mullite, voire en mullite pure, un revêtement parfaitement inerte aux alliages de titane en fusion.

Un second problème est d'appliquer de tels revêtements à bas prix.

15

### **Exposé de l'invention**

- 20 Pour résoudre ce problème, l'invention propose un procédé pour passiver la surface de contact d'un récipient réfractaire en mullite. Un tel procédé est remarquable en ce qu'il comporte les opérations suivantes :

- a. application sur la surface de contact d'un enduit comportant en masse 50% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 50% de liant, ce liant comportant lui-même 50% à 60% de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  dissout dans 40% à 50% d'eau ;
- 25 b. séchage ;
- c. cuisson du récipient en atmosphère oxydante entre 1450°C et 1550°C pendant au moins 20mn.

- 30 Les inventeurs ont constaté qu'une solution de chlorure d'aluminium présente un pouvoir liant comparable à la suspension traditionnelle de silice colloïdale. Pendant la cuisson oxydante, l'aluminium du liant se transforme en alumine cristallisant avec l'alumine de la charge, alors que le chlore ainsi libéré s'évacue sous forme gazeuse. On obtient ainsi une couche de contact d'alumine parfaitement pure et apte à entrer au contact du titane en fusion sans réagir chimiquement avec lui, ce qui résout le premier problème.

35

Le procédé est économique car :

- les ingrédients utilisés sont bon marché ;

- la cuisson, bien que s'effectuant à des températures supérieures, reste courte;
  - l'enduit peut être appliqué simplement à l'aérographe ou au pinceau selon les proportions de charge et de liant choisies;
- ce qui résout le second problème.

5

L'invention propose également un enduit spécialement conçu pour mettre en œuvre ce procédé.

#### 10 Description détaillée

L'invention sera mieux comprise et les avantages qu'elle procure apparaîtront plus clairement au vu d'un exemple détaillé et commenté de mise en œuvre.

15 Le procédé faisant l'objet de la présente invention comporte les opérations suivantes :

1) Préparation d'une barbotine constituée d'une charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de liant et de bleu de méthylène en quantité infinitésimale.

20 L'alumine est appelée farine car il s'agit d'une poudre très fine dont la granulométrie est de l'ordre de  $40\mu\text{m}$ . La farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constitue la charge de la barbotine et constitue de 50% à 70% de la masse totale de la barbotine.

Le liant constitue par conséquent 30% à 50% de la masse totale de la barbotine. Ce liant  
25 est une solution de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  dissout dans de l'eau, le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  constituant 50% à 60% de la masse totale du liant et l'eau constituant par conséquent 40% à 50% de la masse totale du liant.

2) Application de la barbotine sur la surface de contact du récipient, cette application  
30 pouvant se faire par les moyens connus.

Avec 50% à 55% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 45% à 50% de liant, la barbotine obtenue est relativement fluide et peut être appliquée à l'aérographe.

35 Avec 55% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 45% de liant, la barbotine obtenue est plus épaisse et sera appliquée de préférence au pinceau.

Avec plus de 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et moins de 30% de liant, la barbotine devient très épaisse et elle peut difficilement être appliquée en couches minces.

- 5 Au contraire, avec moins de 50% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et plus de 50% de liant, la barbotine devient trop liquide et présente l'inconvénient de se rétracter et de se craqueler pendant le séchage.

L'enduit comporte également un colorant organique soluble dans l'eau.

- 10 Du fait que la mullite, l'alumine et le chlorure d'aluminium sont de couleur blanche, la coloration de la barbotine au bleu de méthylène permet de contrôler visuellement l'épaisseur et la régularité de l'enduction. En pratique, le bleu de méthylène représentera de 0,1% à 0,5% de la masse totale de la barbotine. Le bleu de méthylène peut être évidemment remplacé par tout colorant organique pyrolysable, c'est à dire destructible à
- 15 chaud, mais comportant un fort pouvoir colorant afin de pouvoir être utilisé en très faible quantité pour ne pas altérer le revêtement.

3) Séchage du revêtement selon les moyens connus, par exemple en plaçant le récipient dans un four pendant une heure à  $120^\circ\text{C}$ .

20

4) Cuisson du revêtement au four en atmosphère oxydante à une température comprise entre  $1450^\circ\text{C}$  et  $1550^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes à une heure, typiquement à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, la montée et la descente en température devant toutefois rester inférieures à  $300^\circ\text{C}$  par heure afin de limiter les contraintes de dilatation thermique.

- 25 L'atmosphère oxydante peut être simplement l'air ambiant. Pendant l'étape de cuisson oxydante, l'aluminium du chlorure d'aluminium se transforme en alumine et remplit le volume occupé initialement par le liant, alors que le chlore est libéré et s'évacue sous forme gazeuse.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour passiver la surface de contact d'un récipient réfractaire majoritairement en mullite caractérisé en ce qu'il comporte les opérations suivantes :
  - a. application sur la surface de contact d'un enduit comportant en masse 50% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 50% de liant, ce liant comportant lui-même 50% à 60% de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  dissout dans 40% à 50% d'eau;
  - b. séchage;
  - c. cuisson du récipient en atmosphère oxydante entre 1450°C et 1550°C pendant au moins 20mn.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'enduit comporte également un colorant organique soluble dans l'eau.
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le colorant est du bleu de méthylène en proportion massique totale de 0,1% à 0,5%.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'enduit comporte en masse 50% à 55% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 45% à 50% de liant, et en ce que son application est faite à l'aérographe.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'enduit comporte en masse 55% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 45% de liant, et en ce que son application est faite au pinceau.
6. Enduit mis en œuvre dans le procédé revendiqué caractérisé en ce qu'il comporte en masse 50% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 50% de liant, ce liant comportant lui-même 50% à 60% de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  dissout dans 40% à 50% d'eau.
7. Enduit selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'il comporte en masse 50% à 55% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 45% à 50% de liant.
8. Enduit selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'il comporte en masse 55% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 45% de liant.

**Agrégé**

L'invention propose un procédé pour passiver la surface de contact d'un récipient réfractaire en mullite. Un tel procédé est remarquable en ce qu'il comporte les opérations  
5 suivantes :

- a. application sur la surface de contact d'un enduit comportant en masse 50% à 70% de charge de farine d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 30% à 50% de liant, ce liant comportant lui-même 50% à 60% de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  dissout dans 40% à 50% d'eau ;
- b. séchage ;
- 10 c. cuisson du récipient en atmosphère oxydante entre 1450°C et 1550°C pendant au moins 20mm.

Application à la coulée des alliages de titane.